

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—218728

⑥ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 21/265

識別記号

庁内整理番号  
6851—5F

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 半導体基体への不純物導入方法

⑮ 特 願 昭58—93219

⑯ 出 願 昭58(1983)5月26日

⑰ 発 明 者 佐藤則忠  
横須賀市長坂2丁目2番1号株  
式会社富士電機総合研究所内

⑱ 発 明 者 関康和  
横須賀市長坂2丁目2番1号株

式会社富士電機総合研究所内

⑲ 発 明 者 石渡統  
横須賀市長坂2丁目2番1号株  
式会社富士電機総合研究所内  
⑳ 出 願 人 株式会社富士電機総合研究所  
横須賀市長坂2丁目2番1号

㉑ 出 願 人 富士電機製造株式会社  
川崎市川崎区田辺新田1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 山口巖

明 細 書

1. 発明の名称 半導体基体への不純物導入方法

2. 特許請求の範囲

1) 真空容器内に収容した半導体基体を所定の温度に加熱し、前記容器内に不純物を含むふん囲気中でグロー放電を発生させ、次いで不活性ふん囲気中でグロー放電を発生させることを特徴とする半導体基体への不純物導入方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の属する技術分野〕

本発明は半導体基体にドナーまたはアクセプタとしての不純物を導入して基体と不純物濃度が異なる所定の導電形の領域を形成する方法に関する。

〔従来技術とその問題点〕

この種の半導体領域を形成するためには、熱拡散、エピタキシャル成長、イオン注入などが知られている。これらの方法は、いずれも半導体基体に800～1250℃の熱処理を加える必要がある。このような高温熱処理は半導体基体中に結晶欠陥が生じ、また重金属元素が熱処理炉から半導体基

体中に拡散するため、キャリアーのライフタイムを低下させてしまうばかりに、10kΩ-cm以上の高比抵抗を有するシリコンの場合は、その結晶中に含まれる酸素がドナー化するため、比抵抗が低下するなどの欠点があり、母材結晶本来の特性を維持することは困難である。

このような欠点は、熱処理温度を低くすれば解決するが、従来技術を用いて、単に温度を低くするだけでは、形成される半導体領域の不純物濃度及び拡散深さのばらつきが大きくなり、再現性も悪くなる。例えば、熱拡散法ではドーパント不純物の半導体基体中での拡散係数が低下し、800℃以下の熱拡散は不可能に近い。

そのほかに、深さ0.2μm以下の極薄半導体領域を母材の半導体表面に形成することは極めて困難である。例えば、イオン注入法でこの極薄半導体領域を形成するためには、加速電圧30keV以下にするか、半導体基体表面に酸化膜を初めに形成し、その酸化膜を通してドーパント不純物のイオンを注入する必要がある。しかし加速電圧を低く

するにつれてイオン電流が得られにくく、表面不純物濃度を高くすることが困難であり、酸化膜を通して注入する場合は酸化膜厚のばらつきが極薄半導体領域の表面濃度と拡散深さに影響を及ぼし、いずれも実用的ではない。とくに、極薄半導体領域に表面濃度  $10^{20}$  原子/cm<sup>2</sup> 以上の不純物注入層を得ることは不可能である。

このような欠点は、例えば、比抵抗  $10\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  以上の高純度高比抵抗シリコンを用いて半導体放射線検出素子を製作する場合、高温熱処理が原因で、半導体基体のキャリアライフタイムが低下し、その結果 S/N 比が悪くなり、あるいは形成される表面ドーピング領域が少くとも  $5\mu\text{m}$  以上の深さを有するため、放射線に対して不感領域となるこの領域が厚くなるなどの問題がある。

一方、最近工業的に注目されている非晶質半導体に不純物を導入した領域を形成することについては、すでに種々の方法が開示されている。例えばほう素をドーピングするために最も一般的に行われる方法はモノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) とジボラン ( $\text{B}_2\text{H}_6$ )

を同時に反応槽内に流入させ、グロー放電を発生させてほう素がドーピングされた非晶質シリコンを得るものである。しかしこの方法では、薄い層は形成できるものの、ほう素を  $10^{21}$  原子/cm<sup>2</sup> 以上非晶質シリコン中に導入することは不可能に近く、その比抵抗も低くならない。また二つのガスを同時に流入させる際、ガス流量比の制御が困難で再現性が悪いという欠点があった。

#### 〔発明の目的〕

本発明は、これに対して半導体基体を高温に加熱することなく、基体中に浅くて表面不純物濃度の高い所定の導電形の半導体領域を再現性よく形成できる不純物導入方法を提供することを目的とする。

#### 〔発明の要点〕

本発明は真空容器内に收容した半導体基体を所定の温度に加熱し、その容器内に不純物を含むふん囲気中でグロー放電を発生させることにより半導体基体表面に不純物侵入層を形成し、次いで不活性ガスふん囲気中でグロー放電を発生させ先に

侵入した不純物を電気的に活性な不純物に変換することにより上記の目的を達成する。

#### 〔発明の実施例〕

第1図は、本発明を実施するための反応槽の概略図で、真空容器1、電極2a、2b、半導体基体3、真空排気系4、ドーパント不純物を含むガスボンベ5aと不活性ガスボンベ5b、及びこれらのガスの圧力と流量を調整するための調整回路6、グロー放電用DC電源7a、半導体基体加熱用電源7b、グロー放電時のガス圧力を調整するための真空バルブ8、及び真空計9から構成されている。

まず、真空排気系4により、真空容器1内を排気し、約  $1 \times 10^{-7}$  Torr の真空にしたのち、真空バルブ8を絞り、真空排気系4の排気速度を下げると同時に、真空容器1に不純物ガスを調整回路6を通して導入し、公知のやり方で電極2a、2b間に電圧を印加してグロー放電を発生させると電極2a上に配置した半導体基体3にその不純物を含む半導体領域が形成される。次に、アルゴンなどの不活性ガスふん囲気中でさらにグロー放電を

発生させると、先に侵入した不純物は、グロー放電時間との経過と共に格子間位置から置換型位置におきかわり、電気的に活性な不純物が増加する。

第2図および第3図はその実施例を示すドーパント不純物濃度分布のプロファイルである。つまり、Y軸はドーパント不純物濃度、X軸は半導体基体表面から深さ方向への距離である。この測定には、IMA (イオン・マイクロ・アナライザ) と拡がり抵抗法とを用いた。IMAとはよく絞られたイオンビームを試料に照射して、その試料から二次的に放出される二次イオンを質量分析計に導き、質量電荷比に分けて検出し、試料の元素分析を行う方法で、半導体基体に拡散した電気的に活性な不純物ばかりでなく、電気的に不活性な不純物も全て検出する。一方、拡がり抵抗法は、半導体表面に2本の測定探針を立て、その間の電気抵抗を測定し比抵抗を求める方法で、電気的に活性な不純物のみを検出する方法である。

第2図はシリコン単結晶基板上にほう素を導入した場合の一例で、この諸条件は下記の通りであ

る。

#### (1) 不純物導入条件

半導体基体：シリコン、n型、比抵抗 $10 \sim 30 \text{ k}\Omega\text{-cm}$ 、鏡面仕上げ

基体温度： $300^\circ\text{C}$

ドーパント不純物ガス：水素で $1000 \text{ ppm}$ に希釈したジボラン希釈

グロー放電時の圧力： $2.0 \text{ Torr}$

放電パワー：DC  $400 \sim 600 \text{ V}$ ,  $0.6 \text{ mA/cm}^2$

電極間距離： $50 \text{ mm}$

放電時間： $60 \text{ 分}$

#### (2) 電気的活性化条件

不活性ガス：アルゴン

グロー放電時の圧力： $0.1 \text{ Torr}$

放電パワー：DC  $600 \text{ V}$ ,  $0.6 \text{ mA/cm}^2$

基体温度： $100 \sim 300^\circ\text{C}$

放電時間： $120 \sim 360 \text{ 分}$

第2図の曲線10はIMAで求めた不純物濃度分布であり、このうち電気的に活性な不純物の濃度分布を拡がり抵抗で求めたものが曲線11であ

$1000 \text{ ppm}$ に希釈したフオスフィン

グロー放電時の圧力： $2.0 \text{ Torr}$

放電パワー：DC  $600$ ,  $0.6 \text{ mA/cm}^2$

電極間距離： $50 \text{ mm}$

放電時間： $60 \text{ 分}$

(2) 電気的活性化条件：第2図について示した条件と同じ

第3図の曲線20はIMAで求めた導入りん濃度分布であり、曲線21は拡がり抵抗で求めた電気的に活性なりんの濃度分布である。また曲線22、23はさらにアルゴン中でのグロー放電により電気的活性化を $120 \text{ 分}$ 、 $240 \text{ 分}$ 行つたあとの拡がり抵抗法で求めた濃度分布である。すなわち、第2図と同様な結果が得られ、放電時間と共に電気的に活性なりん濃度が増加する。

このようなアルゴンふん囲気中でのグロー放電はスパッタリングと呼ばれ、イオン化したアルゴンイオンを、例えばシリコン表面に衝突させるとシリコン原子がはじき飛ばされ新しい原子層が露

る。ジボランの分解により生じ、シリコン単結晶中に侵入したほう素の大部分はシリコン単結晶の格子間位置に入り、格子の位相に入る置換型のほう素原子が少く、その結果電気伝導度に寄与する量が少いことを示している。曲線12、13、14は、このシリコンウエハを、さらにアルゴンガスふん囲気中で、それぞれ $120 \text{ 分}$ 、 $240 \text{ 分}$ 、 $360 \text{ 分}$ グロー放電を行つたのち、拡がり抵抗法で求めた濃度分布である。これより、グロー放電の時間を変えて任意の表面濃度を有する半導体領域が得られることがわかる。

第3図は、別の実施例を示すもので、第2図と相違する点は、ほう素の代りにりんを拡散させた点で、n型の半導体領域が形成できる。その条件を次に示す。

#### (1) 不純物導入条件

半導体基体：シリコン、p型、比抵抗 $10 \sim 30 \text{ k}\Omega\text{-cm}$  鏡面仕上げ

反応温度： $300^\circ\text{C}$

ドーパント不純物ガス：~~フオスフィン~~を水素で

出するので、結晶表面の清浄化に用いられるものである。しかし、本発明で用いたグロー放電条件は従来のスパッタリング法にくらべアルゴンガスの圧力が高く、加速電圧が低いため、シリコン表面に侵入したボロン原子はアルゴンイオンによりはじき飛ばされるよりも、むしろシリコン単結晶中にノックオンされ、しかも、シリコン表面部の温度が局部的に高くなり、その結果、格子間位置に存在するドーパント原子が格子の位相、すなわち置換型になるため電気伝導度が増加するものと考えられる。

上記の実施例では、ほう素およびりんについて述べたが、アンチモン、ひ素、ガリウム、アルミニウムなど不純物を同様に導入した半導体領域について、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスふん囲気中でグロー放電を行えば、もちろん電気的活性度は増加する。そのほかに、光検出素子などに使用する非晶質シリコン被膜上に、ほう素やりんなどの不純物ガス雰囲気中でグロー放電後、不活性ガスふん囲気中グロー放電を行うと、より低比

抵抗の不純物層を有するpn構造の極薄非晶質膜も容易に得られる。

〔発明の効果〕

この発明は、例えば300℃以下の低温度で、単結晶や非晶質半導体基体中にドーパント不純物を導入させる方法である。先ず不純物ガスふん囲気中でグロー放電を発生させて不純物を導入し、ついでアルゴンなどの不活性ガスふん囲気中でグロー放電を行うと、上記のように電気的に活性な表面不純物濃度は $10^{16} \sim 10^{22}$ 原子/cmの任意の範囲で、しかも1500Å以下の深さの不純物導入層が得られる。

すなわち、熱拡散法やイオン注入法では不可能な極薄で表面不純物濃度の高い半導体領域が得られ、放射線検出素子に適用した場合は、pn接合層のような放射線に対して不感層の領域を薄くできるばかりでなく、低温処理工程のため結晶本来の特性を保持するので、SN比を高め、エネルギー分解能力を向上させることができる。

非晶質シリコンを用いた光検出素子では、不純

物ドーピング層を形成する際、従来のようにシランガスとドーパントガスとを最適混合比で反応槽内に送るための操作が不要になり、ドーパントガスのみを流してグロー放電及び不活性ガス中のグロー放電を発生させれば良いため、従来法では不可能に近いような低比抵抗不純物ドーピング層で、しかも極薄層が得られる。

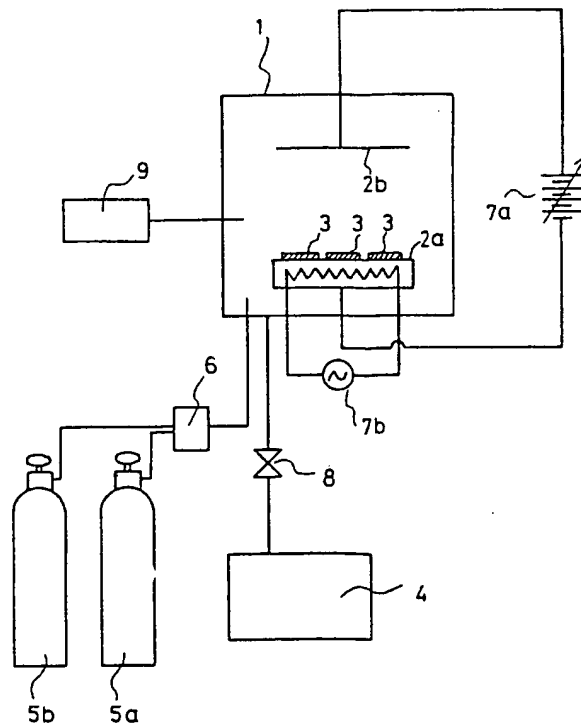
プレーナ型素子やMOSIC素子では、酸化膜の汚染、接合深さの変動など、高温熱処理工程により生じる特性の変化が少くなるなどの効果が上記した簡単な装置でも容易に得られる。とくに熱拡散法やイオン注入法では不可能な極薄拡散層で高い表面濃度の半導体領域が形成できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するための反応装置の一例の概略構成図、第2図はドーパント不純物としてほう素を拡散した場合の濃度分布を示すプロファイル線図、第3図はドーパント不純物としてりんを拡散した場合の濃度分布を示すプロファイル線図である。

1……真空容器、2a, 2b……電極、3……半導体基体、4……真空排気系、5a……ドーパントガスボンベ、5b……不活性ガスボンベ、7a……グロー放電用電源、7b……基体加熱用電源。

代理人 山 口



第1図

